

4. Арзуманов, З. С. Кавитация в местных гидравлических сопротивлениях [Текст] / З. С. Арзуманов /, М: Энергия, 1978. – 303с.
5. Рождественский, В. В. Кавитация [Текст] / В. В. Рождественский /, Л: Судостроение, 1977. – 248 с.
6. Буйвол, В. Н. Тонкие каверны в течениях с возмущениями [Текст] / В. Н. Буйвол // К: Наукова думка, 1984. – 296 с.
7. Федоткин И. М. Использование кавитации в технологических процессах [Текст] / И. М. Федоткин, А. Ф. Немчин – К: Вища школа, 1984. – 68 с.
8. ГОСТ 9965 – 76. Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Межгосударственный стандарт. [Текст]. – Введ. 01.01.77. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 6с.
9. ГОСТ 305 – 82. Топливо дизельное. Технические требования. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 305 – 82. - [Текст]. – Введ. 01.01.83. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 18с.
10. ГОСТ 2177 – 99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. Межгосударственный стандарт. ГОСТ 2177 – 99. - [Текст]. – Введ. 28.05.99. – Минск.: Изд-во стандартов, 1999. – 15с.

В статті наведені результати досліджень фізико-хімічних властивостей блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену та їх розчинів, які можуть бути використані як деємульгатори нафтових емульсій. Встановлено залежність властивостей блоккополімерів та їх розчинів від вмісту оксietiленових та оксипропіленових груп в молекулі. На основі технологічної придатності відібрані блоккополімери та їх розчини для досліджень їх деємульгуючої здатності

Ключові слова: нафта, емульсія, зневоднення, знесолення, деємульгатор, деємульгуюча здатність

В статье приведены результаты исследований физико-химических свойств блоксополимеров на основе оксидов этилена и пропилена и их растворов, которые могут быть использованы как деэмульгаторы нефтяных эмульсий. Установлена зависимость свойств блоксополимеров и их растворов от содержания оксietiленовых и оксипропиленовых групп в молекуле. На основе технологической пригодности отобраны блоксополимеры и их растворы для исследований их деэмульгирующей способности

Ключевые слова: нефть, эмульсия, обезвоживание, обессоливание, деэмульгатор, деэмульгирующая способность

УДК 665.622.3/4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕІОНОГЕННИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЕТИЛЕНУ ТА ПРОПІЛЕНУ

О. І. Лазорко

Кандидат технічних наук,

Голова Правління

Публічне акціонерне товариство «Укртранснафта»

вул. Кутузова, 18/7, Київ, 01133, Україна

E-mail: office@ukrtransnafta.com

С. В. Бойченко

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

Кафедра екології

Національний авіаційний університет

просп. Космонавта Комарова, 1, Київ, 03680, Україна

E-mail: chemmotology@ukr.net

П. І. Топільницький

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: topoil@polynet.lviv.ua

Ю. В. Голич

Заступник головного технолога

ПАТ «Укртатнафта»

вул. Свіштовська, 3, м. Кременчук, Полтавська обл., Україна

E-mail: golich@ukrtatnafta.com

В. В. Романчук

Кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник*

E-mail: topoil@polynet.lviv.ua

*Кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Обов'язковим супутником нафти в пласті є вода з розчиненими в ній неорганічними солями. В процесі видобування пластова вода своїм напором витісняє на-

фту із пористої породи до свердловини. В залежності від властивостей пласту, швидкості відбору нафти, її вязкості та ін. кількість води в нафті може бути різною: від 1-10 % на початковому етапі експлуатації свердловини (утворення емульсії за типом вода в нафті) до

80-90 %, якщо родовище експлуатується давно (утворення емульсії за типом нафта у воді). Вміст води, солей та механічних домішок в нафті негативно впливає на її переробку, порушуючи технологічний режим АВТ чи АТ, збільшуючи тиск в апаратах, зменшуючи продуктивність, окрім того збільшуючи витрати на транспортування нафти.

У сучасних умовах підготовки до переробки нафту зневоднюють та знесолюють за допомогою поєднання різних способів руйнування емульсій: механічного (фільтрація, центрифугування, обробка ультразвуком), термічного (підігрівання та відстоювання за атмосферного тиску), електричного (обробка в електричному полі змінного або постійного струмів), хімічного (додавання до емульсії реагентів-деемюльгаторів) [1, 2]. Для знесолення нафт на нафтопереробному заводі в основному застосовують спосіб, що поєднує термохімічне відстоювання під надлишковим тиском з використанням деємюльгаторів та обробкою емульсії в електричному полі високої напруги [3 – 5].

При зневодненні разом з водою виділяється велика кількість солей. Залишковий вміст води після зневоднення становить близько 0,1 %, а залишкова кількість солей має складати до 5 мг/л [6].

Ефективність зневоднення та знесолення визначається правильним вибором деємюльгатора. Деємюльгатор, адсорбуючись на міжфазній поверхні крапель води, сприяє їх диспергуванню. Витісняючи природні емульгуючі речовини з поверхневого шару краплі, деємюльгатор утворює гідрофільний адсорбційний шар, який не має структурно-механічної міцності. Таким чином, краплі при зіткненні зливаються в більш великі. Для руйнування емульсії деємюльгатор повинен мати добрі змочуючі властивості для переходу емульгуючих частинок всередину об'єму. Деємюльгатори сприяють чіткому розділенню фаз, виключають можливість утворення проміжних емульсій, що значно полегшує експлуатацію електрознесолюючих установок.

2. Аналіз публікацій та постановка проблеми

На сьогодні у світі широко відомо близько 200-250 товарних деємюльгаторів, які виробляються фірмами «ICI», «Exxon», «Bayer», «SDOilB.V.», «Clarigant». Але, не зважаючи на велику кількість досліджень, залишається актуальною розробка ефективних реагентів-деємюльгаторів. Це пов'язано із зростанням обводненості нафти, підготовкою емульсій різних нафт, а також зміною фізико-хімічних властивостей нафти та властивостей пластових вод.

Поверхнево-активні речовини в водних розчинах поділяються на три основні групи: аніоноактивні, катіоноактивні та неіоногенні. Аніоноактивні та катіоноактивні речовини в водних розчинах дисоціюють на іони, неіоногенні речовини в водних розчинах іонів не утворюють.

Найпершим вітчизняним неіоногенним деємюльгатором був ОП-10 – оксіетильовані моно- і диалкілфеноли. Порівняно з аніоноактивними деємюльгатором НЧК, який використовувався раніше майже на всіх НПЗ Радянського Союзу, ОП-10 був набагато ефективнішим: середні питомі витрати його

становили 40-50 г/т нафти при електрознесоленні [5]. У результаті було розроблено цілий ряд неіоногенних деємюльгаторів, синтезованих на основі алкіл фенолів, що відрізнялись походженням сировини. Наприклад, деємюльгатор ВНИИ НП-58 – на основі побічних продуктів при виробництві присадки іонол; КАУФЭ14 – на основі фенолів, виділених з кам'яновугільної смоли; УФЭ – на основі висококиплячих вугільних фенолів тощо [7]. Однак, порівняно з іншими оксіетильованими продуктами, деємюльгатори, отримані на основі алкілфенолів, були менш ефективними і виявляли високу селективність при руйнуванні емульсій різних типів нафт.

Ефективнішими виявились деємюльгатори, отримані оксіетильованням жирних кислот $>C_{20}$. Перший такий деємюльгатор отримав назву ОЖК. Окрім нього, на основі жирних кислот оксіетильованням було отримано ще ряд деємюльгаторів (КС-59, ОМЖК, ЧНПЗ-59, ДСТОЭ), однак, за ефективністю та технологією отримання вони поступались деємюльгатору ОЖК, питомі витрати якого складали на установках знесолення 20-40 г/т, а на промислах при зневодненні 50-70 г/т [7].

Найвищу деємюльгуючу активність серед неіоногенних ПАР проявляють деємюльгатори – блоккополімери оксидів етилену та пропілену, отримані на основі пропілен-, етиленгліколів, етилендіаміну та моноетаноламіну. Висока ефективність сполук цього типу зумовлена використанням як гідрофобної частини ПАР поліпропіленгліколю, молекулярну масу якого можна змінювати в широких межах. Змінюючи відношення молекулярних мас поліоксіпропіленгліколевих та поліоксіетилгліколевих блоків в макромолекулах блоккополімерів можна отримати широку гамму сполук з різними властивостями [8, 9].

Деємюльгуюча активність деємюльгаторів залежить від будови самого блоккополімера, тобто від вмісту оксіетильованих груп в макромолекулі, а також молекулярної маси блоккополімеру. До складу деємюльгаторів окрім активної основи – ПАР, входять ще й розчинники. Розчинники впливають не тільки на технологічні характеристики деємюльгаторів, а й на їх активність. Тому, при розробці активної частини деємюльгатора необхідно врахувати її взаємодію з розчинником.

Властивості неіоногенних ПАР залежать як від абсолютних значень молекулярних мас оксіпропільованого та оксіетильованого блоків в макромолекулі, так і від їх співвідношення – гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ). ГЛБ визначає спорідненість макромолекул блоккополімерів до полярного чи неполярного середовища, що насамперед впливає на розчинність у воді та нафті, а також на їх деємюльгуючу здатність. Шенфельд [10] вважає, що для ПАР-деємюльгаторів існує оптимальний діапазон значення ГЛБ, в якому вони проявляють максимальну деємюльгуючу активність.

Мета роботи: для найефективнішого використання неіоногенного деємюльгатора необхідно вивчити фізико-хімічні властивості (густину, в'язкість, температуру застигання) активних основ деємюльгаторів, їх розчинність у різних молекулярно-масових блоккополімеру та залежність властивостей від вмісту оксіетильованих груп в молекулі.

3. Експериментальні дані та обговорення результатів

Для досліджень були взяті блоккополімери на основі оксидів етилену та пропілену, призначені для виготовлення деемульгаторів, які в подальшому можуть використовуватись у нафтовидобувній та нафтопереробній промисловості в процесах знесолення та зневоднення нафт. Блоккополімери поділені на 3 групи за молекулярною масою ($M=3200$, $M=3500$ та $M=6000$). В свою чергу дані блоккополімери різняться між собою і за співвідношенням оксіетиленових груп до оксіпропіленових в макромолекулах, їх характеристика представлена в табл. 1

Таблиця 1

Вихідні дані для досліджень фізико-хімічних властивостей блоккополімерів на основі оксидів етилену та пропілену

Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП, %
№1	3200	85/15
№2	3200	90/10
№3	3200	95/5
№4	3500	75/25
№5	3500	85/15
№6	3500	95/5
№7	6000	75/25
№8	6000	85/15
№9	6000	95/5

Приготування розчинів блоккополімерів:

- водний розчин готували додаванням 50 % блоккополімеру, 10 % ізопропілового спирту (ІПС) та 40 % мас. дистильованої води;
- розчин з сольвентом готували аналогічно, але замість води додавали 40 % сольвенту.

В результаті отримали 18 розчинів блоккополімерів, в яких визначали густину, в'язкість та температуру застигання.

Визначення густини блоккополімерів та розбавлених розчинів проводили за ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. Кінематичну в'язкість визначали за ДСТУ ГОСТ 33-2003 (ІСО 3104-94) Нафтопродукты. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості. Температуру застигання визначали за ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

Для кожної проби блоккополімеру та його розчину проводилось не менше трьох паралельних визначень, за істинне значення приймали середнє арифметичне. У випадках розходжень отриманих результатів більше 5 % паралельні дослідження повторювались. Результати експериментів представлені в табл. 2 – 4, за даними таблиць побудовано графіки, наведені на рис. 1 – 7.

Залежність температури застигання від вмісту оксиду етилену в молекулі блоккополімеру представлено на рис. 1 та в табл. 2. Аналізуючи рис. 1 та табл. 2, можна зробити висновок, що із збільшенням вмісту оксиду етилену в пробі температура застигання зростає. Так, в пробах з однаковою молекулярною масою спостерігається зростання температури

застигання при збільшенні кількості оксиду етилену в молекулі. При збільшенні ОЕ в молекулі на 5 % температура застигання збільшується на 8-10 °С. Також при збільшенні молекулярної маси блоккополімеру температура застигання зростає від 2,6 до 10 °С при збереженні співвідношення ОЕ/ОП.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості чистих основ блоккополімерів

Но- мер проби	Моле- кулярна маса	Спів- відношення ОЕ/ОП, %	$T_{\text{заст.}},$ °С	В'язкість при 50 °С, сст	Густина- при 50 °С, кг/м ³
№1	3200	85/15	7,5	175,0	1021
№2	3200	90/10	16,0	182,0	1028
№3	3200	95/5	24,5	193,2	1031
№4	3500	75/25	10,1	182,0	1012
№5	3500	85/15	17,8	191,0	1030
№6	3500	95/5	28,1	215,0	1036
№7	6000	75/25	16,1	220,0	1041
№8	6000	85/15	24,7	245,0	1049
№9	6000	95/5	38,2	291,0	1051

Таблиця 3

Результати досліджень водних розчинів блоккополімерів (50 % блоккополімеру, 40 % води, 10% ІПС)

Но- мер проби	Моле- кулярна маса	Співвідно- шення ОЕ/ОП, %	Густина при 20 °С, кг/м ³	В'язкість при 20 °С, сст	Застигання при -10 °С
№1	3200	85/15	989,0	71,2	Не застигає
№2	3200	90/10	992,5	73,9	Не застигає
№3	3200	95/5	994,0	78,2	Не застигає
№4	3500	75/25	990,0	74,7	Не застигає
№5	3500	85/15	993,5	80,2	Не застигає
№6	3500	95/5	996,5	91,3	Не застигає
№7	6000	75/25	999,0	102,6	Не застигає
№8	6000	85/15	1003,0	120,8	Не застигає
№9	6000	95/5	1004,0	135,7	Застигає

В'язкість блоккополімерів визначали при температурі 50 °С. Результати представлено на рис. 2 та в табл. 2. В'язкість блоккополімерів теж прямо пропорційно залежала від молекулярної маси проби. В зразках №1-3 спостерігалось зростання в'язкості на 7-11 сст при збільшенні вмісту ОЕ в молекулі з $M=3200$ на 5 %. В пробах з більшою молекулярною масою ($M=3500$) крива в'язкості була більш крутішою, а значення в'язкості змінювалось динамічніше (на 7-22 сст) при збільшенні вмісту ОЕ від 75 до 95 % в молекулі. Найбільша в'язкість спостерігалась в пробах з $M=6000$ (220-291 сст) і мала найбільше різницю в пробах з вмістом ОЕ 75 % та 95 % (71 сст).

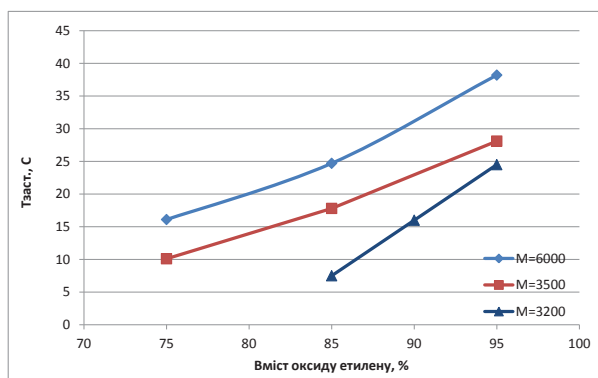
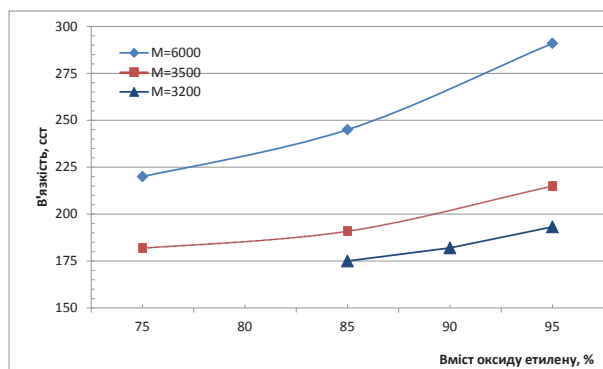
Визначення залежності густини блоккополімерів від кількості ОЕ в молекулі представлено на рис. 3 та в табл. 2. Густина для блоккополімерів з $M=3200$ становить 1021-1031 кг/м³, і теж залежить від вмісту оксіетиленових груп в молекулі: зростає при їх збільшенні. У порівнянні з блоккополімерами з $M=3200$, у блоккополімерів з $M=3500$ спостерігається зростання густини. З графіка рис. 3 видно, що при $M=6000$ густина блоккополімеру найвища. Із

збільшенням вмісту оксietiленових груп від 75-85 % густина швидко зростає.

Таблиця 4

Результати досліджень розчинів блоккополімерів у сольвенті (50 % блоккополімеру, 40 % сольвенту, 10 % ІПС)

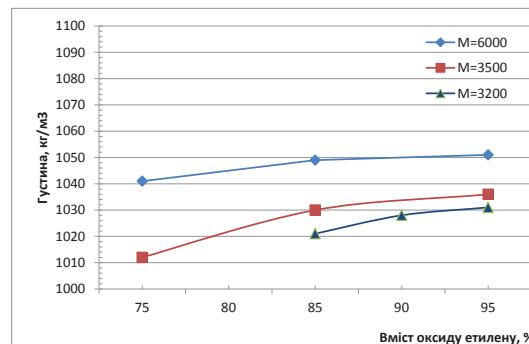
Номер проби	Молекулярна маса	Співвідношення ОЕ/ОП, %	Густина при 20 °С, кг/м ³	В'язкість при 20 °С, сСт	Застигання при -10 °С
№1	3200	85/15	933,0	11,9	Не застигає
№2	3200	90/10	936,5	12,6	Не застигає
№3	3200	95/5	938,0	13,9	Не застигає
№4	3500	75/25	934,0	13,5	Не застигає
№5	3500	85/15	937,5	14,3	Не застигає
№6	3500	95/5	940,5	15,2	Не застигає
№7	6000	75/25	943,0	16,1	Не застигає
№8	6000	85/15	947,0	17,9	Не застигає
№9	6000	95/5	948,0	19,3	Застигає

Рис. 1. Залежність $T_{\text{заст.}}$ блоккополімеру від вмісту етилену (ОЕ, %) при $M = 6000$, $M = 3500$, $M = 3200$ Рис. 2. Залежність в'язкості блоккополімеру від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) при $M = 6000$, $M = 3500$, $M = 3200$

Для попередньо приготовлених розчинів блоккополімерів з двома розчинниками – водою та сольвентом відповідно, визначали густина, в'язкість та поведінку розчинів за низької температури. Результати досліджень представлено на рис. 4 – 7 та в табл. 2, 3.

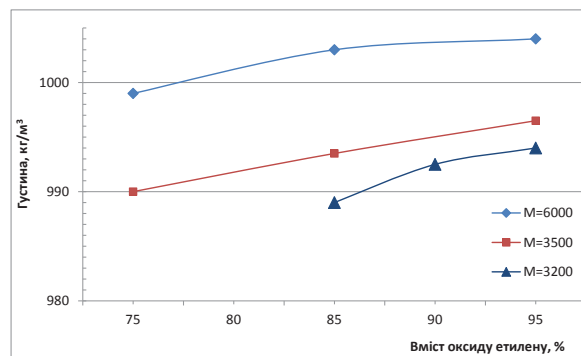
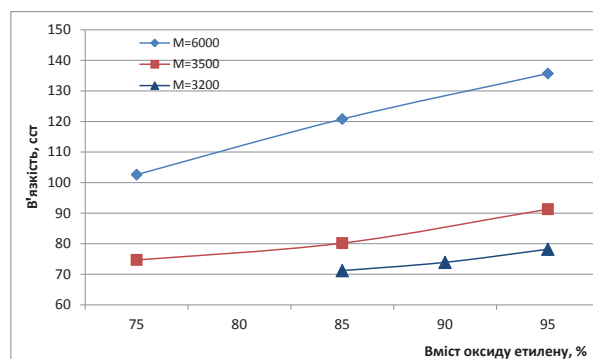
У порівнянні з чистою речовиною густина та в'язкість водних розчинів блоккополімерів значно зменшились. У блоккополімерах з $M = 6000$ зростання

в'язкості та густини (табл. 2, 3, рис. 4, 5) зі збільшенням ОЕ груп від 75 % до 95 % в молекулі проходить більш різко у порівнянні з блоккополімерами з $M = 3200$.

Рис. 3. Залежність густини блоккополімеру від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) при $M = 6000$, $M = 3500$, $M = 3200$

В сольвентних розчинах блоккополімерів (табл. 4, рис. 6, 7) відбувається також зростання в'язкості та густини при збільшенні ОЕ груп в молекулі. При $M = 3200$ в'язкість є найменшою, у випадку $M = 3500$ та $M = 6000$ в'язкість та густина різко зростають при вмісті ОЕ груп в молекулі блоккополімеру 95%.

Розчини блоккополімеру з $M = 6000$ при вмісті оксиду етилену в молекулі 95 %, виходячи з даних таблиці 3-4, застигають за температури мінус 10 °С.

Рис. 4. Залежність густини водного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) в блоккополімері з $M = 6000$, $M = 3500$, $M = 3200$ Рис. 5. Залежність в'язкості водного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) в блоккополімері з $M = 6000$, $M = 3500$, $M = 3200$

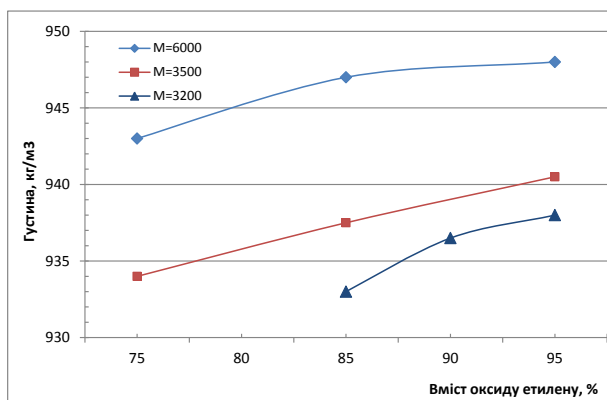


Рис. 6. Залежність густини сольвентного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) в блоккополімері з M=6000, M=3500, M=3200

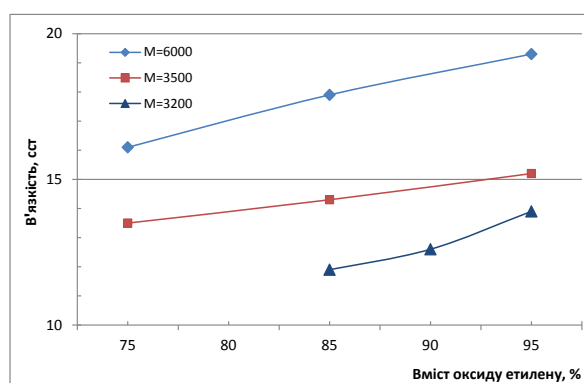


Рис. 7. Залежність в'язкості сольвентного розчину від вмісту оксиду етилену (ОЕ, %) в блоккополімері з M=6000, M=3500, M=3200

4. Висновки

Дослідження фізико-хімічних властивостей блоккополімерів та їх водних і сольвентних розчинів показали, що в усіх випадках з ростом співвідношення ОЕ/ОП і молекулярної маси густина, температура застигання і в'язкість зростають.

Для подальших досліджень, а саме визначення деемульгуючих властивостей, відібрано проби №№ 1-8. Проба № 9 технологічно не придатна, оскільки розчин даного деемульгатора з молекуляр-

ною масою M=6000 та вмістом оксиду етилену 95% при розчиненні і у воді і у сольвенті застигає до -10 °С, що негативно буде впливати на подачу даного деемульгатора на установку в зимовий період.

Література

1. Topilnysky, P. Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / Petro Topilnysky // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.1. – 2007. – №1. – Р. 45-54.
2. Romanchuk, V. Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment [Текст] / Viktoria Romanchuk, Petro Topilnysky // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 4. – No 3. – 2010. – Р.231-236
3. Тронов, В. П. Промысловая подготовка нефти за рубежом [Текст] / В. П. Тронов. – М.: Недра, 1983. – 224 с.
4. Логинов, В. И. Обезвоживание и обессоливание нефтей [Текст] / В. И. Логинов. – М.: Химия, 1979. – 216 с.
5. Левченко, Д. Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения [Текст] / Д. Н. Левченко, Н. В. Бергштейн, А. Д. Худякова, Н. М. Николаева. – М.: Химия, 1967. – 200 с.
6. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: Справ. изд. [Текст] / Ю. И. Арчаков, Б. М. Тесля, М. К. Старостина и др.; под ред. Б.В. Строкана, А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
7. Моисейков, С.Ф. Метод подбора деемульгатора [Текст] / С. Ф. Моисейков, В. Е. Ракинцев // Химическая технология топлив и масел. – 1965. – №9. – С.33-36.
8. Максимик, В. Я. Вдосконалення процесу зневоднення та знесолення нафтових емульсій неіоногенним деемульгатором.: автореф. дис. канд.техн.наук: спец. 05.17.07 [Текст] / В. Я. Максимик; Нацун-тет «Львівська політехніка». – Львів, 2002. – 20 с.
9. Ромашко, І. С. Зневоднення нафтових емульсій поліестерами на основі поліетиленгліколів: автореф. дис. канд.техн.наук: спец. 05.17.07 [Текст] / І. С. Ромашко; Нацун-тет «Львівська політехніка». – Львів, 2002. – 20 с.
10. Шенфельд, Н. Неіоногенні моючі засоби [Текст] / Н. Шенфельд [пер. с нем. под ред. Гершеневича А. И.]. – М.: Химия, 1965. – 785 с.